

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.

1300 I STREET, N. W.  
WASHINGTON, DC 20005-3315

202 • 408 • 4000  
FACSIMILE 202 • 408 • 4400

ATLANTA  
404•553•6400  
PALO ALTO  
650•849•6600

WRITER'S DIRECT DIAL NUMBER:

TOKYO  
011-813-3431-6943  
BRUSSELS  
011-322-646-0353

(202) 408-4020

September 8, 2000

JC808 U.S. PTO  
09/657627

ATTORNEY DOCKET NO.: 08137.0004

**Box Patent Application**  
**Assistant Commissioner for Patents**  
**Washington, D.C. 20231**

**New U.S. Patent Application**

Title: THIN FILM FORMING METHOD AND THIN FILM FORMING APPARATUS

being a **Continuation** of PCT International Application No. PCT/JP00/01233,  
filed March 2, 2000.

**Inventors:** Hiroshi SHINRIKI and Kenji MATSUMOTO

**Sir:**

We enclose the following papers for filing in the United States Patent and Trademark Office under 35 U.S.C. 111(a) as a **Continuation** application of PCT International Application No. PCT/JP00/01233, filed March 2, 2000, which claimed priority of Japanese Patent Application No. 066552/1999, filed March 12, 1999.

The application, which is not in the English language is enclosed, for filing in the United States Patent and Trademark Office in connection with the above-referenced application in accordance with 37 C.F.R. §1.52(d) and §608.01 of the MPEP, Filing of Non-English Language Applications:

1. A check for \$730.00 representing a \$690.00 filing fee and \$40.00 for recording the Assignment.
2. Non-English Application - 26 pages, including 1 independent claim and 11 claims total.
3. Drawings - 9 sheets of drawings containing 12 figures.

4. Declaration and Power of Attorney.
5. Recordation Form Cover Sheet and Assignment to TOKYO ELECTRON LIMITED.
6. Certified copy of Japanese Patent Application No. 066552/1999, filed March 12, 1999.
7. Information Disclosure Statement and Information Disclosure Citation, PTO 1449 with cited documents attached.

Applicants claim the right to priority based on Japanese Patent Application No. 066552/1999, filed March 12, 1999.

An English translation of the non-English language papers will be filed in the U.S. Patent and Trademark Office within the required time period.

Please accord this application a serial number and filing date and record and return the Assignment to the undersigned.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional filing fees due and any other fees due under 37 C.F.R. § 1.16 or § 1.17 during the pendency of this application to our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.



By: David W. Hill  
David W. Hill  
Reg. No. 28,220

ERNEST F. CHAPMAN  
Reg. No. 25,961

DWH/FPD/rgm  
Enclosures

## 明 細 書

## 発明の名称

## 薄膜形成方法および薄膜形成装置

## 発明の背景

本発明は、鉛（Pb）とジルコニウム（Zr）とチタン（Ti）と酸素（O）からなる強誘電体膜であるPZTの薄膜を形成する薄膜形成方法および薄膜形成装置に関する。

強誘電体メモリ素子は、次世代の不揮発性メモリとして注目を集め、活発に研究開発がなされている。この強誘電体メモリ素子は、2つの電極の間に強誘電体膜を介在させた強誘電体キャパシタを用いてメモリセルとしたものである。強誘電体は、「自己分極」、つまり一度電圧を加えると、電圧をゼロにしても分極が残っているという特性を持っており、強誘電体メモリ素子はこれを利用した不揮発性メモリである。

このような強誘電体メモリ素子の強誘電体膜としては、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ （PZT）膜が広く用いられている。

ここで、PZT薄膜を用いた強誘電体メモリ素子の構成に関して説明する。このメモリ素子は、図9に示すように、基本的には、シリコン基板901上に形成されたMOSトランジスタに、強誘電体膜からなるスタック型のキャパシタが接続されているものである。MOSトランジスタは、半導体基板901上にゲート絶縁膜902を介して形成されたゲート電極903と、ゲート電極903両脇に形成された拡散層であるソース・ドレイン904とから構成されている。また、キャパシタは、Pt/TiNからなる下部電極921と、下部電極921上に形成された、PZTからなる誘電体膜922と、誘電体膜922上に形成されたIr/IrO<sub>2</sub>からなる上部電極923とから構成されている。

また、層間絶縁膜905が、ゲート電極903を覆って形成され、また、層間絶縁膜905上には、この図9の断面には現れないビット線となる配線層906が形成され、配線層906上に層間絶縁膜907が形成されている。配線層90

6は、ソース・ドレイン904の一方に接続している。また、層間絶縁膜907上には、配線層908が形成され、この配線層908を覆うように形成された層間絶縁膜909上に、上述したキャパシタが形成されている。またキャパシタを構成する下部電極921が、層間絶縁膜905、907、909を貫通して形成されたスルーホール内に形成されたタングステン(W)からなるプラグ910により、ソース・ドレイン904の他方に接続している。

キャパシタ上には、キャパシタを覆うように絶縁膜911が形成され、絶縁膜911上には上部電極923に接続する配線層912が形成されている。

以上説明したように、PZTなどの強誘電体膜を用いる場合、強誘電体膜の形成は、集積回路のなるべく上層に配置するようにしている。これは、以下に示す理由による。

PZTは酸化物であるため、還元性雰囲気には晒されると還元されてしまい、PZTの強誘電特性が劣化してしまう。また、ドライエッチングなどの反応性の高い環境においても、やはり強誘電特性が劣化しやすい状態となる。

ところが、一般的な半導体装置の製造工程の中の特に初期段階で形成された部分は、後工程の水素アニールなどの還元性雰囲気には晒されやすい。また、配線パターンの加工など、プラズマを用いる多くのドライプロセスがある。

一方、従来のDRAMのように、トランジスタの直上にキャパシタを配置する構成では、キャパシタの形成は半導体装置の初期段階に当たり、この上に配線構造などが形成されることになるため、キャパシタを構成するPZTの膜が、上述した特性が劣化しやすい環境となる多くのプロセスを経ることになる。

したがって、PZT薄膜をキャパシタに用いる強誘電体メモリ素子の場合、キャパシタを半導体装置の例えば多層配線構造の上などの上層に配置し、キャパシタ形成工程が半導体装置製造の後の方になるようにしている。

上記のように、キャパシタを配線構造の上層に配置するようにしているため、キャパシタを構成するPZT薄膜の形成は、450℃以下の温度で行うようにしている。これは、下層に配置されている配線構造は、一般にはアルミニウムなどの金属材料を用いているため、450℃を越える高温に耐えられないからである。

下層のアルミ配線の耐熱温度のことを考慮して、PZTの膜を450℃以下の

温度で形成する技術が提案されている。このP Z Tの薄膜形成方法について説明すると、まず、5 m T o r rと低い圧力でP bとT iの各有機金属原料ガスと、N<sub>2</sub>OやO<sub>2</sub>またはNO<sub>2</sub>などの酸化ガスを、4 4 5℃とした基板上に供給する。この有機金属（MO）原料を用いた化学気相成長（CVD）法により、基板上に、P b T i O<sub>3</sub>の結晶核を形成する。次いで、5 m T o r rと低い圧力を保ったまま、今度は、P bとZ rとT iとの各有機金属原料ガスと、N<sub>2</sub>Oなどの酸化ガスを、4 4 5℃とした基板上に供給する。すると、基板上にはすでにP b T i O<sub>3</sub>の結晶核が存在しているので、4 4 5℃と低い温度であっても、P Z Tの結晶が成長し、基板上にペロブスカイト結晶のP Z T薄膜が形成できる。

しかしながら、従来では、基板全域に対して組成が均一な状態でP Z T薄膜が形成できないという問題があった。このように、組成が均一な状態とならないと、形成されたP Z T薄膜の強誘電特性が、形成された膜の中でばらついてしまう。形成した薄膜の組成のバラツキは、基板上へのMO原料ガスの供給が分子流状態でなされているためと考えられる。従来では、前述したように数m T o r rと低い圧力下（高い真空状態）でMO原料ガスを供給していたが、高真空状態では、各MO原料ガスの流れは分子流状態となる。このように分子流状態では、各MO原料を基板上に均一に供給することが非常に困難である。

## 発明の要約

したがって、本発明の主目的は、組成が均一な薄膜形成方法および薄膜形成装置を提供するにある。

上記の課題を達成するため、本発明の薄膜形成方法は、基体上に鉛とチタンからなる酸化物のペロブスカイト構造の結晶核を形成する第1の工程と、結晶核が形成された基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基体上に供給し、0.1 Torr以上とした圧力下で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロブスカイト結晶構造の強誘電体膜を基体上に形成する第2の工程とを備えるようにした。

この発明によれば、第2の工程では、圧力が0.1 Torr以上なので、有機金属原料ガスが中間流から粘性流の領域となった状態で供給される。

Figure 1 consists of 12 sub-graphs, labeled (a) through (l), arranged vertically. Each graph plots a physiological variable against time in minutes, ranging from 0 to 10. A vertical line at approximately 2.5 minutes indicates the onset of a stimulus. The variables and their approximate values are as follows:

- (a) HR (b/min): Baseline ~70, increases to ~85 after stimulus.
- (b) SBP (mmHg): Baseline ~120, increases to ~135 after stimulus.
- (c) DBP (mmHg): Baseline ~80, increases to ~90 after stimulus.
- (d) MAP (mmHg): Baseline ~93, increases to ~100 after stimulus.
- (e) SV (L/min): Baseline ~50, increases to ~65 after stimulus.
- (f) CO (L/min): Baseline ~5.0, increases to ~6.5 after stimulus.
- (g) SVR (mmHg/L/min): Baseline ~1.8, remains stable at ~1.8.
- (h) PVR (mmHg/L/min): Baseline ~1.2, remains stable at ~1.2.
- (i) PPA (mmHg): Baseline ~100, remains stable at ~100.
- (j) PPA (mmHg): Baseline ~100, remains stable at ~100.
- (k) PPA (mmHg): Baseline ~100, remains stable at ~100.
- (l) PPA (mmHg): Baseline ~100, remains stable at ~100.

### 図面の簡単な説明

図 2-A は、この発明の実施例 1 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 3 は この発明の第 2 の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図４－Ａは この発明の実施例２における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図４－Ｂは この発明の実施例２における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 5 は この発明の第 3 の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図 6 - A は この発明の実施例 3 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 6 - B は この発明の実施例 3 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 7 は 原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示す特性図である。

図 8 は、この発明の第 4 の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図 9 は 強誘電体メモリ素子の構成を示す断面図である。

#### 発明の詳細な説明

以下本発明の実施例を図を参照して説明する。

##### <実施例 1>

始めに、本発明の第 1 の実施例について説明する。本実施例 1 では、例えば、図 1 に示すような成膜装置を用いて P Z T の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 1 0 1 内に、ウエハステージ 1 0 2 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 1 0 3 を備えている。ウエハステージ 1 0 2 にはヒータ 1 0 2 a が内蔵され、このヒータ 1 0 2 a によりウエハステージ 1 0 2 上に載置されたウエハ 1 0 4 を加熱する。このウエハ 1 0 4 は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。また、上記トランジスタの一部は、メモリセルを構成するものであり、これらトランジスタには接続するキャパシタの白金などからなる下部電極が、すでに形成されており、以降では、他の実施例を含めて下部電極上に容量絶縁膜となる P Z T 薄膜を形成する場合を例にして説明する。したがって、ウエハ上にガスを供給するということは、ウエハ上に形成されている白金などからなる下部電極上にガスを供給することを意味する。

上述したウエハ 1 0 4 が配置される反応器 1 0 1 内には、2 つの P b 原料生成部 1 0 5、1 0 6 と Z r 原料生成部 1 0 7 と T i 原料生成部 1 0 8 とから生成さ

れた各MO原料ガスが供給される。また、酸化ガス生成部109より $N_2O$ や $O_2$ などの酸化ガスが供給される。

まず、Pb原料生成部105には、 $Pb(DPM)_2$ が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。Pb原料生成部105より送り出されたPb原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段(MFC)105aにより流量を制御されて気化器105bに輸送される。DPMは、「dipvaloyl metbanate  $C_{11}H_{19}O_2$ 」である。酢酸ブチル溶液が気化器105bで気化されることにより、酢酸ブチルの気体と $Pb(DPM)_2$ の気体とが、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。なお、気化された気体は、気化器105bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド103に輸送される。このキャリアガスは、原料ガスの濃度を低下する希釈ガスであり、気化器105bは、原料ガスを生成するとともに、原料ガスを希釈ガスで希釈する希釈手段としても機能する。

また、Pb原料生成部106には、 $Pb(DPM)_2$ が用意され、これは170℃程度加熱されることで昇華し、Pbの原料ガスを生成する。また、Zr生成部107には、 $Zr(O-t-Bu)_4$ が用意され、これは80℃程度に加熱されることで昇華し、Zrの原料ガスを生成する。原料ガスは、流量制御手段107aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。同様に、Ti原料生成部108には、 $Ti(O-i-Pr)_4$ が用意され、これは75℃程度に加熱されることで昇華し、Tiの原料ガスを生成する。原料ガスは、流量制御手段108aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。

なお、酸化ガス生成部109から輸送される酸化ガスも、流量制御手段109aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。本実施例の場合、Pb原料生成部106とTi原料生成部108とで第1の原料ガス生成手段となり、Pb原料生成部105とZr生成部107とTi原料生成部108とで第2の原料ガス生成手段となる。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド103において混合されてから反応器101内に供給される。シャワーヘッド103の反応器101側には複数の



吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、複数の吐出ノズルによりウエハステージ102上に載置されたウエハ104上に均一に供給される。シャワーヘッド103の原料ガス系が、原料ガス供給手段となる。一方、シャワーヘッド103に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド103内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド103の反応器101側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。シャワーヘッド103の酸化ガス系が、酸化ガス供給手段となる。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ102上に載置されたウエハ104上で、各原料ガスと混合する。このようにすることで、シャワーヘッド内103においては、各原料ガスと酸化ガスとが混ざることがない。したがって、シャワーヘッド103内で原料ガスと酸化ガスとが反応して反応生成物を生成してしまうことを抑制できるので、各原料ガスを安定してウエハ104上に供給できるようになる。

また、反応器101には、コールドトラップ110、圧力制御手段111を介して真空ポンプ112が連通され、これらで排気手段を構成している。反応器101内は、圧力制御手段111に制御された中で、真空ポンプ112により減圧状態が得られるように構成されている。減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ110により、反応器101内より排出される低温で液化もしくは固化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例1では、以下に示すようにして、ウエハ104上にPZTの薄膜を形成するようにした。

始めに、 $PbTiO_3$ の結晶核をウエハ104上に形成した。

まず、ウエハステージ102上にウエハ104を載置し、ヒータ102aによりウエハ104を400~450℃の範囲とした。また、真空ポンプ112により排気するなどにより、反応器101内の真空度（圧力）を0.001~0.01 Torrとした。

つぎに、ウエハ104上に酸化ガスである $N_2O$ を供給し、次いで、Pb原料生成部106から、 $Pb(DPM)_2$ を昇華させたガス（Pb原料ガス）を0.4 sccmの流量でシャワーヘッド103に輸送し、シャワーヘッド103よりウエハ104上に供給し、ウエハ104表面にPbOを吸着させる。この後、 $N_2O$

とPb原料ガスとの供給を継続した状態で、Ti原料生成部108からTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>を昇華させたガス(Ti原料ガス)を、0.3sccmの流量でシャワーヘッド103に輸送し、シャワーヘッド103でPb原料ガスと混合してウエハ104上に供給した。酸化ガスであるN<sub>2</sub>Oは、6sccmの流量でシャワーヘッド103に輸送した。以上のように、シャワーヘッド103に輸送されたTi原料ガスは、シャワーヘッド103内でPb原料ガスと混合されて反応器101内のウエハ104上に供給される。一方、N<sub>2</sub>Oは、このシャワーヘッド103においては原料ガスと混合されることなく、反応器101内のウエハ104上に供給される。

この結果、本実施例1では、反応器101内の圧力を0.01~0.001 Torr程度と高真空の状態で、加熱されているウエハ104上にPbTiO<sub>3</sub>の結晶核を形成した。この結晶核の形成は約50秒間行った。

この核形成に引き続き、以下に示すようにしてPZT薄膜の形成を行った。

まず、ウエハ104の加熱温度は同一の状態に保持する。反応器101内の真空度は、0.1 Torrと低真空の状態とした。この状態で、Pb原料生成部106からのPb原料ガスの生成を停止し、Pb原料生成部105からの生成に切り換えた。より詳細に示すと、Pb原料生成部105より、Pb(DPM)<sub>2</sub>が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段105aで所定流量に流量制御して気化器105bに輸送し、酢酸ブチルとともに溶解しているPb(DPM)<sub>2</sub>を気化器105bで気化する。これらにヘリウムガスを流量「250 sccm」で添加してシャワーヘッド103に輸送した。このとき、気化器105bより輸送されるPb原料ガス、すなわち気化したPb(DPM)<sub>2</sub>の輸送流量は、標準状態で「0.4 sccm」程度となるようにした。なお、気化した酢酸ブチルの輸送流量は、約「27 sccm」程度となっている。

また、Ti原料ガスは、「0.35 sccm」の流量でシャワーヘッド103に輸送した。

加えて、新たにZr原料ガスをウエハ104上に供給するようにした。ここでは、Zr生成部107からZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>を昇華させたガスを「0.3sccm」の流量でシャワーヘッド103に輸送した。この結果、シャワーヘッド1



わち、図 2-B のグラフの縦軸は、 $Z_r / T_i$  比を示している。また、どちらにおいても、黒丸で本実施例 1 の結果を示し、黒四角で従来的手法により形成された P Z T 膜の結果を示している。

図 2-A と図 2-B に示す結果から明らかなように、本実施例 1 によれば、PZT のペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、上記実施例 1 においては、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 100 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

### < 实施例 2 >

つぎに、本発明の第２の実施例について説明する。本実施例２では、例えば、図３に示すような成膜装置を用いてＰＺＴの薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器３０１内に、ウエハステージ３０２を備え、またこれに対向してシャワーヘッド３０３を備えている。ウエハステージ３０２にはヒータ３０２ａが内蔵され、このヒータ３０２ａによりウエハステージ３０２上に載置されたウエハ３０４を加熱する。このウエハ３０４は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例１とほぼ同様である。

反応器 301 内には、Pb 原料生成部 305、Zr 原料生成部 306、チタン原料生成部 307 から生成された各 MO 原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部 308 より  $N_2O$  や  $O_2$  などの酸化ガスが供給されるように構成されている。まず、Pb 原料生成部 305 には、Pb (DPM)<sub>2</sub> が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。Pb 原料生成部 305 より送り出された Pb 原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段 (MFC) 305a により流量を制御されて気化器 305b に輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器 305b で気化されることにより、酢酸ブチルの気体と Pb (DPM)<sub>2</sub> の

気体とが、シャワーヘッド303を介して反応器301内に供給される。なお、気化された各気体は、気化器305bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド303に輸送される。

また、Zr生成部306には、Zr(O-t-Bu)<sub>4</sub>が用意され、これは加熱されることで昇華して、Zrの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段306aにより流量を制御され、シャワーヘッド303を介して反応器301内に供給される。

同様に、Ti原料生成部307には、Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>が用意され、これも加熱されることで昇華して、Tiの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段307aにより流量を制御され、シャワーヘッド303を介して反応器301内に供給される。本実施例の場合、Pb原料生成部305とTi原料生成部305とで第1の原料ガス生成手段となり、Pb原料生成部305とZr生成部306とTi原料生成部307とで第2の原料ガス生成手段となる。

なお、酸化ガス生成部 308 から生成される酸化ガスも、流量制御手段 308a により流量を制御され、シャワーヘッド 303 を介して反応器 301 内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド 303 において混合されてから反応器 301 内に供給される。シャワーヘッド 303 の反応器 301 側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド 303 の複数の吐出ノズルによりウエハステージ 302 上に載置されたウエハ 304 上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド 303 に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド 303 内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド 303 の反応器 301 側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ 302 上に載置されたウエハ 304 上で、各原料ガスと混合する。

また、反応器 301 には、コールドトラップ 310、圧力制御手段 311 を介して真空ポンプ 312 が連通されている。反応器 301 内は、圧力制御手段 311 に制御された中で、真空ポンプ 312 により減圧状態が得られるように構成されている。反応器 301 内の減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr 程

度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 310 により、反応器 301 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例 2 では、以下に示すようにして、ウエハ 304 上に PZT の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $\text{PbTiO}_3$ の結晶核をウエハ304上に形成した。

まず、ウエハステージ302上にウエハ304を載置し、ヒータ302aによりウエハ304を400～450℃の範囲とした。また、真空ポンプ312により排気するなどにより、反応器301内の真空度を0.1 Torrとした。

つぎに、ウエハ304上に酸化ガスである $N_2O$ を供給したあと、以下に示すことによりPb原料ガスを供給した。Pb原料生成部305より、 $Pb(DPM)_2$ が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段305aで0.15g/minに流量制御して気化器305bに輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している $Pb(DPM)_2$ を気化器305bで気化する。これらにヘリウムガスを流量「250sccm」で添加してシャワーヘッド303に輸送し、シャワーヘッド303よりウエハ上にPb原料ガスを供給した。このとき、気化器305bより輸送されるPb原料ガス、すなわち気化した $Pb(DPM)_2$ の輸送流量は標準状態で「0.35sccm」程度となる。また、気化した酢酸ブチルの輸送流量は、約「27sccm」程度となっている。 $N_2O$ は、「6sccm」の流量でシャワーヘッド303に輸送した。

酸化ガスの供給とP b原料ガスの供給とを所定時間行った後、これらガスの供給を継続した状態で、T i原料生成部307からT i (O - i - P r) <sub>4</sub>を昇華させたガス(T i原料ガス)を「0.31 sccm」の流量でシャワーヘッド303に輸送する。この結果、シャワーヘッド303に輸送されたP b原料ガスとT i原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムは、シャワーヘッド303内で混合されて反応器301内のウエハ304上に供給される。一方、N<sub>2</sub>Oは、このシャワーヘッド303においては原料ガスと混合されることなく、反応器301内のウエハ304上に供給される。

このとき、反応器301内のウエハ304上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.1\text{ Torr} \times \{0.35 / (0.35 + 27 + 25$



反応器 301 内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

この結果、本実施例 2 によれば、ウエハ 304 上に供給した各ガスは、シャワーヘッド 303 を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエハ 304 上に組成が均一な状態で P Z T 薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成した P Z T 薄膜と比較した結果を図 4 - A と図 4 - B に示す。まず、図 4 - A は、形成された P Z T 膜における  $Pb / (Zr + Ti)$  比のウェハ内のバラツキを示している。すなわち、図 4 - A のグラフの縦軸は、 $Pb / (Zr + Ti)$  比を示している。また、図 4 - B は、形成された P Z T 膜における  $Zr / Ti$  比のウェハ内のバラツキを示している。すなわち、図 4 - B のグラフの縦軸は、 $Zr / Ti$  比を示している。また、どちらにおいても、黒丸で本実施例 1 の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された P Z T 膜の結果を示している。

図4-Aと図4-Bに示す結果から明らかなように、本実施例2においても、PZTのペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、本実施例 2 においても、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 100 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

### < 实施例 3 >

つぎに、本発明の第３の実施例について説明する。本実施例３では、例えば、図５に示すような成膜装置を用いてＰＺＴの薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器５０１内に、ウエハステージ５０２を備え、またこれに対向してシャワーヘッド５０３を備えている。ウエハステージ５０２にはヒータ５０２ａが内蔵され、このヒータ５０２ａによりウエハステージ５０２上に載置されたウエハ５０４を加熱する。このウエハ５０４は、例えば、シリコン基板からなり、





本実施例３で用いる成膜装置では、希釈ガス生成部５０９を新たに備え、流量制御手段５０９ａにより流量制御した状態で、ヘリウムなどの不活性ガスからなる希釈ガスをシャワーヘッド５０３に輸送するようにした。また、この希釈ガスは、シャワーヘッド５０３において、原料ガスと混合されて反応室５０１内に供給するようにした。

また、反応器 5 0 1 には、コールドトラップ 5 1 0、圧力制御手段 5 1 1 を介して真空ポンプ 5 1 2 が連通されている。反応器 5 0 1 内は、圧力制御手段 5 1 1 に制御された中で、真空ポンプ 5 1 2 により減圧状態が得られるように構成されている。反応器 5 0 1 内の減圧状態は、例えば、0. 0 0 1 ~ 1 0 T o r r 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 5 1 0 により、反応器 5 0 1 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例 3 では、以下に示すようにして、ウエハ 504 上に P Z T の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $\text{PbTiO}_3$ の結晶核をウエハ504上に形成した。

まず、ウエハステージ502上にウエハ504を載置し、ヒータ502aによりウエハ504を400～450℃の範囲とした。また、真空ポンプ512により排気するなどにより、反応器501内の真空度を0.1 Torrとした。

上記設定状態において、はじめに、ウェハ504上に酸化ガスである $N_2O$ を供給し、この後、Pb原料生成部505より、 $Pb(DPM)_2$ を $170^{\circ}C$ に加熱することで昇華させたPb原料ガスを、流量「0.4 sccm」でシャワーヘッド503に輸送してウェハ504上に供給した。なお、 $N_2O$ は、流量「5 sccm」でシャワーヘッド503に輸送した。

酸化ガスの供給とP b原料ガスの供給とを所定時間行った後、これらガスの供給を継続した状態で、T i原料生成部507からT i (O-i-P r)<sub>4</sub>を80℃に加熱することで昇華させたT i原料ガスを、流量「0.3 sccm」でシャワーヘッド503に輸送した。加えて、本実施例3では、希釈ガス生成部509より、希釈ガスとして窒素ガスを流量「250 sccm」でシャワーヘッド503に輸送した。

以上のことにより、シャワーヘッド503に輸送されたPb原料ガスとTi原





るため、反応機内に原料ガスなど原料ガスをより多く供給することが可能となる。このようにより多くの原料ガスを送り込むことができるので、P Z Tの成膜速度を向上させることができる。

図7は、原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示すものであり、これらから明らかなように、原料ガスの供給量を増加させることで、成膜速度を増加させることができる。

#### <実施例4>

つぎに、本発明の第4の実施例について説明する。本実施例4では、例えば、図8に示すような成膜装置を用いてP Z Tの薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器801内に、ウエハステージ802を備え、またこれに対向してシャワーヘッド803を備えている。ウエハステージ802にはヒータ802aが内蔵され、このヒータ802aによりウエハステージ802上に載置されたウエハ804を加熱する。このウエハ804は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例1とほぼ同様である。

反応器801内には、結晶核原料生成部805、結晶膜原料生成部806から生成された各MO原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部808から生成された $N_2O$ や $O_2$ などの酸化ガスが供給されるように構成されている。

まず、結晶核原料生成部805には、 $Pb(DPM)_2$ と $Ti(i-OC_3H_7)_4$ が溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。結晶核原料生成部805より送り出されたPb原料とTi原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段(MFC)805aにより流量を制御されて気化器805bに輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器805bで気化されることにより、酢酸ブチルの気体と $Pb(DPM)_2$ の気体と $Ti(i-OC_3H_7)_4$ の気体とが、予め混合された状態でシャワーヘッド803を介して反応器801内に供給される。なお、気化された各気体は、気化器805bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド803に輸送される。

また、結晶膜原料生成部806には、 $Pb(DPM)_2$ と $Ti(i-OC_3H_7)_4$ と $Zr(t-OC_4H_9)_4$ 溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。

結晶膜原料生成部 806 より送り出された Pb 原料と Ti 原料 Zr 原料とが溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段 (MFC) 806a により流量を制御されて気化器 806b に輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器 806b で気化されることにより、酢酸ブチルの気体と Pb (DPM)<sub>2</sub> の気体と Ti (i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> の気体と Zr (t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> の気体とが、予め混合された状態でシャワーヘッド 803 を介して反応器 801 内に供給される。

なお、酸化ガス生成部 808 から生成される酸化ガスも、流量制御手段 808 a により流量を制御され、シャワーヘッド 803 を介して反応器 801 内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド８０３から反応器８０１内に供給される。シャワーヘッド８０３の反応器８０１側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド８０３の複数の吐出ノズルによりウエハステージ８０２上に載置されたウエハ８０４上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド８０３に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド８０３内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド８０３の反応器８０１側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ８０２上に載置されたウエハ８０４上で、各原料ガスと混合する。

また、反応器 8 0 1 には、コールドトラップ 8 1 0、圧力制御手段 8 1 1 を介して真空ポンプ 8 1 2 が連通されている。反応器 8 0 1 内は、圧力制御手段 8 1 1 に制御された中で、真空ポンプ 8 1 2 により減圧状態が得られるように構成されている。反応器 8 0 1 内の減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 8 1 0 により、反応器 8 0 1 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

つぎに、以上に説明した装置を用いたPZTの薄膜形成に関して説明する。

始めに、 $\text{PbTiO}_3$ の結晶核をウエハ804上に形成する。

まず、ウエハステージ802上にウエハ804を載置し、ヒータ802aによりウエハ804を400～450℃の範囲とする。また、真空ポンプ812により排気するなどにより、反応器801内の真空度を0.1 Torrとする。



を低い状態とすれば、形成された結晶核を種として、ウエハ 804 上にペロブスカイト結晶構造の P Z T 薄膜が形成される。本実施例 4 でも、P Z T 薄膜の形成において、反応器 801 内の真空度を 0.1 Torr と低真空状態としているので、反応器 801 内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

また、本実施例 4 によれば、各原料ガスが予め混合された状態でシャワーヘッド 803 に輸送されるので、ウェハ 804 上に組成が均一な状態で P Z T 薄膜が形成できる。

なお、本実施例 4 においても、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 100 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

以上説明したように、この発明では、第２の工程では、各有機金属原料ガスなどが、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。このように圧力の高い状態であっても、各有機金属原料ガスは、希釈ガスで希釈して供給するので、基板（ウエハ）上に供給された各原料ガスの基板上での分圧は０．０１Ｔｏｒｒに満たない低い値となっている。すなわち、第２の工程では、高真空中で成膜しているような状態となっている。この結果、本発明によれば、各有機金属原料などを基板上に均一に供給できるようになるため、ＤＲＡＭのキャパシタ誘電体膜などに用いられるＰＺＴのペロブスカイト結晶膜が、４５０℃以下の低温で均一に形成できる。



## 請求の範囲

1. 基板上に鉛とチタンからなる酸化物のペロブスカイト構造の結晶核を形成する第1の工程と、

前記結晶核が形成された前記基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給し、0.1 Torr以上とした圧力で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロブスカイト結晶構造の強誘電体膜を前記基板上に形成する第2の工程と

を備えた

ことを特徴とする薄膜形成方法。

2. 請求の範囲第1項において、

前記第1の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.001～0.01 Torrとした圧力で鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板の上に前記結晶核を形成する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

3. 請求の範囲第1項において、

前記第1の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.001～0.01 Torrとした圧力で、前記希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板の上に前記結晶核を形成する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

4. 請求の範囲第1項において、

前記第1の工程では、

前記基板を所定温度とし、かつ、0.1 Torr以上とした圧力で、前記希釈ガスで希釈された鉛とチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを前記基

板上に供給して前記基板上に前記結晶核を形成する  
ことを特徴とする薄膜形成方法。

5. 請求の範囲第1項において、  
前記第1の工程では、  
前記基板を所定温度とし、かつ、前記鉛とチタンの各有機金属原料の少なくとも1つ以上を有機溶媒に溶解し、これらを気化して供給することで、前記有機溶媒の気化ガスと他のガスとから構成された希釈ガスで希釈されたPbとTiの各有機金属原料のガスと前記酸化ガスを前記基板上に供給して前記基板上に前記結晶核を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

6. 請求の範囲第1項において、  
前記第2の工程では、  
前記鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料の少なくとも1つ以上を有機溶媒に溶解し、これらを気化して供給することで、前記有機溶媒の気化ガスが加わった前記希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスを供給する  
ことを特徴とする薄膜形成方法。

7. 請求の範囲第1項において、  
前記各有機金属原料と前記酸化性ガスは異なる経路で前記基板上に供給される  
ことを特徴とする

8. 請求の範囲第1項において、  
前記希釈ガスは、強誘電体膜の形成に関与しないことを特徴とする薄膜形成方法。

9. 請求の範囲第8項において、  
前記希釈ガスは不活性ガスであることを特徴とする薄膜形成方法。

10. 成膜対象の基板が載置されて密閉可能な反応器と、  
この反応器内を所定の圧力に真空排気する排気手段と、

鉛を含んだ有機金属化合物からなる鉛原料のガスとチタンを含んだ有機金属化合物からなるチタン原料のガスとを生成する第1の原料ガス生成手段と、

前記鉛原料のガスと前記チタン原料のガスとジルコニウムを含んだ有機金属化合物からなるジルコニウム原料のガスとを生成する第2の原料ガス生成手段と、

酸化ガスを生成する酸化ガス生成手段と、

前記第2の原料ガス生成手段が生成するガスを希釈ガスで希釈する希釈手段と、

前記第1の原料ガス生成手段が生成するガスと前記希釈手段で希釈されたガスとを前記反応器内の基板上に供給する原料ガス供給手段と、

前記酸化ガス生成手段が生成する酸化ガスを前記反応器内の基板上に供給する酸化ガス供給手段と

を備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

11. 請求の範囲第10項において、

前記排気手段は、前記反応器内を0.001 Torr以下に真空排気することができるものであることを特徴とする薄膜形成装置。

反応器 101 内の真空度は、0.1 Torr と低真空の状態とし、この状態で、Pb 原料生成部 105 より、Pb (DPM)<sub>2</sub> が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 105 a で所定流量に流量制御して気化器 105 b に輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している Pb (DPM)<sub>2</sub> を気化器 105 b で気化する。これらにヘリウムガスを流量「250 sccm」で添加してシャワーヘッド 103 に輸送することで、反応器 101 内のウエハ 104 上に、各々の分圧を低くした状態で各原料ガスを供給する。

図 1

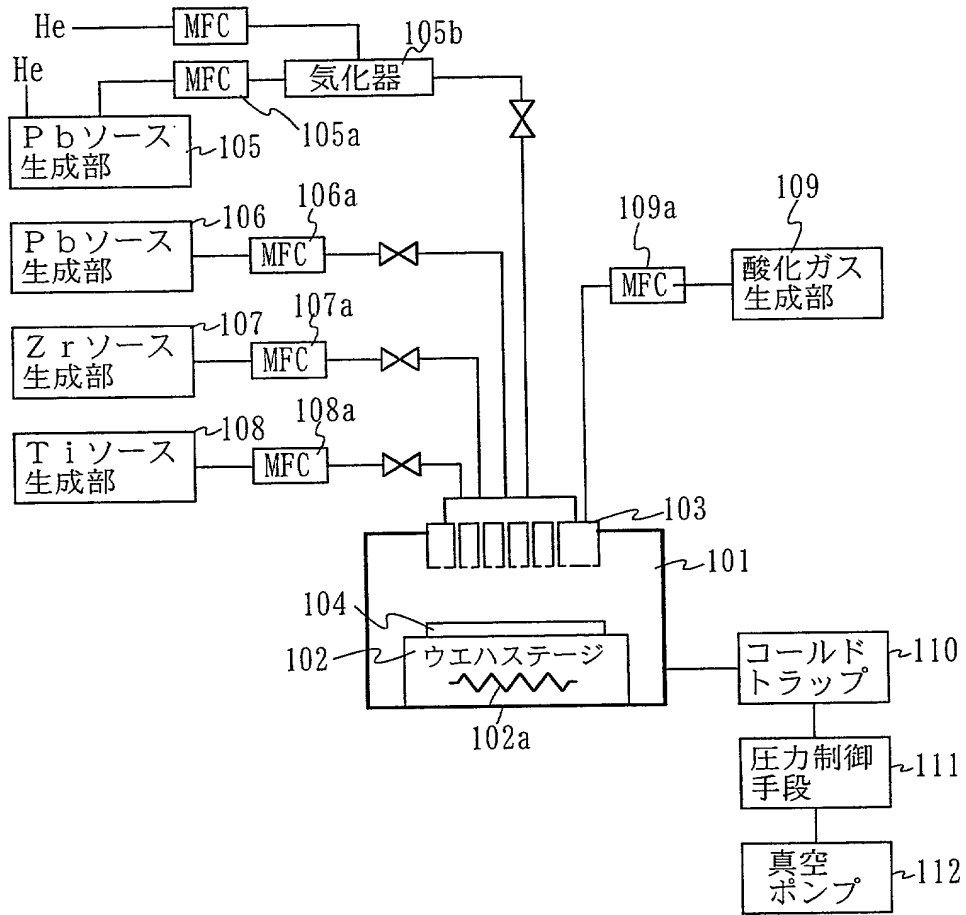


図 2 - A

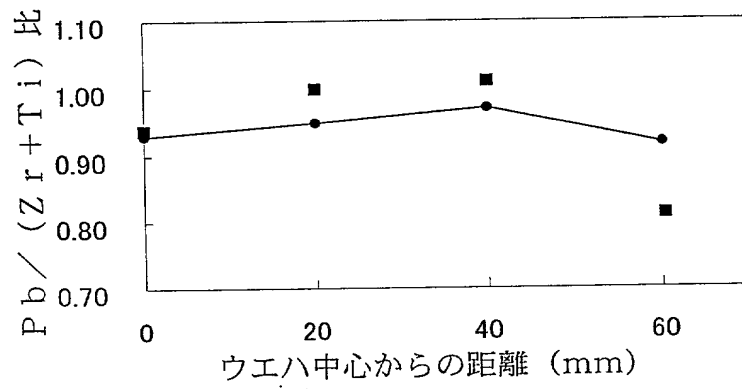


図 2 - B

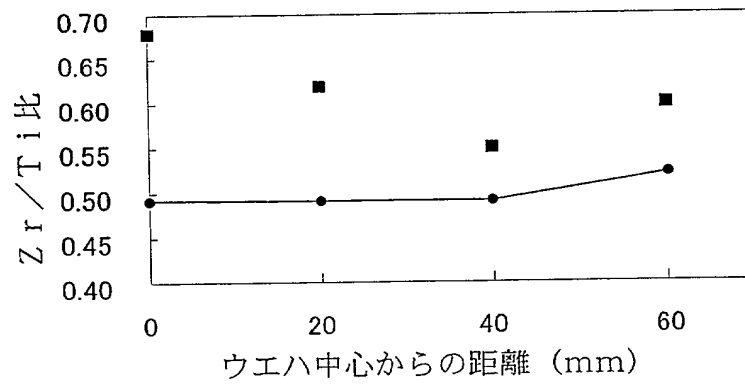


図 3

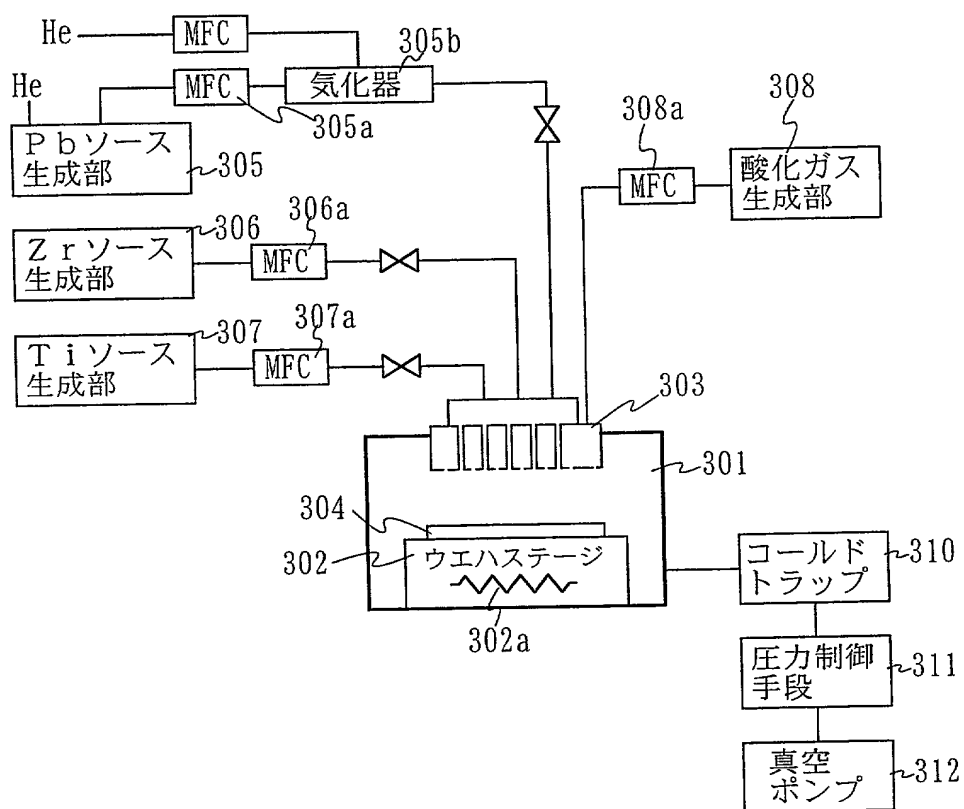


図 4 - A

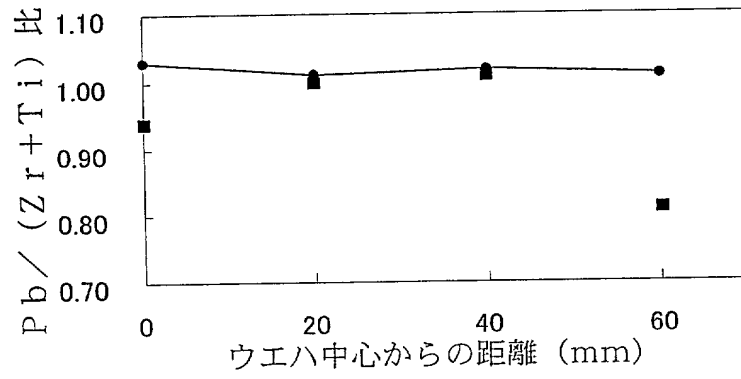


図 4 - B

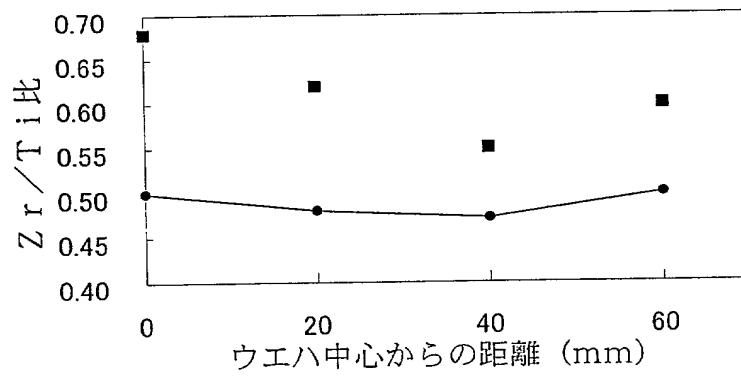




図 5

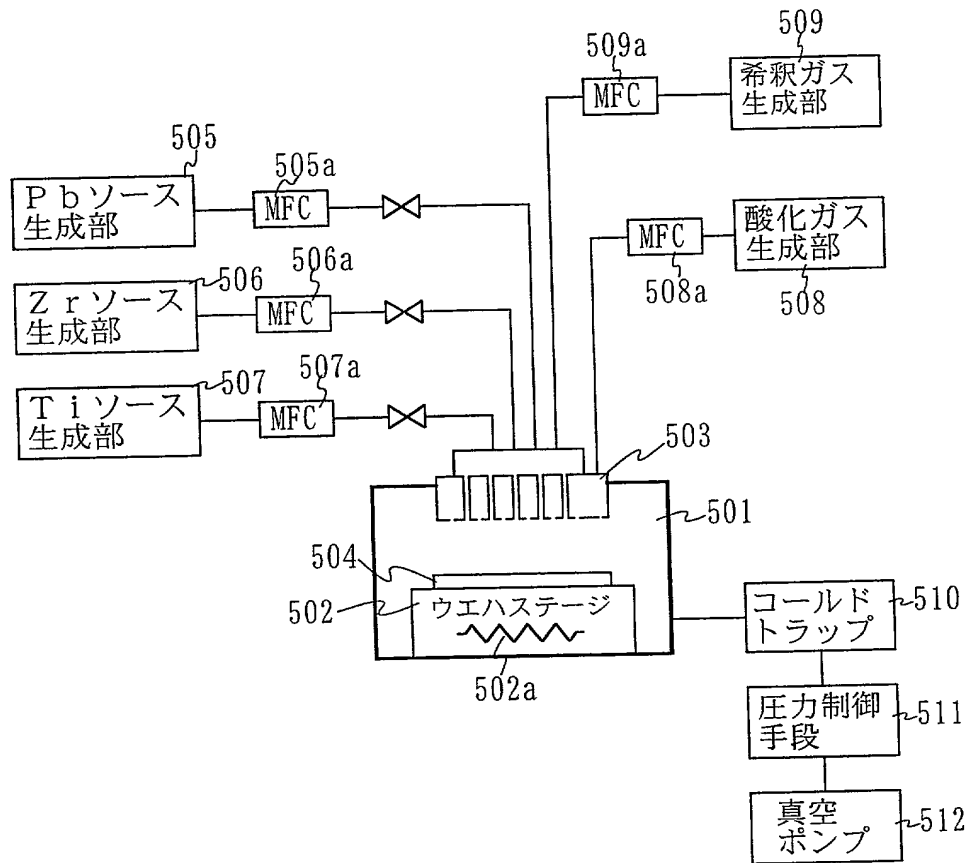


図 6 - A

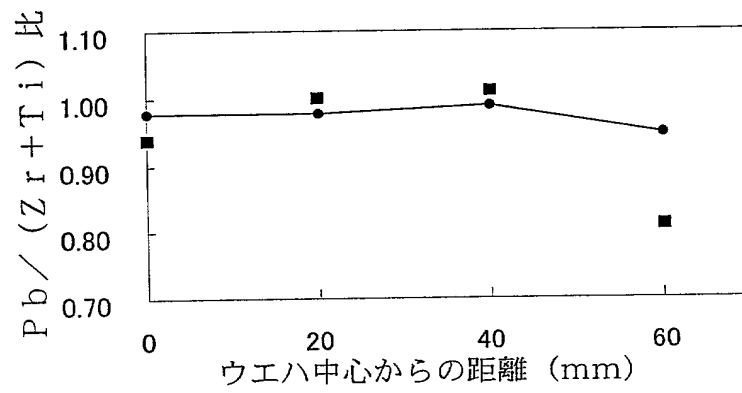


図 6 - B

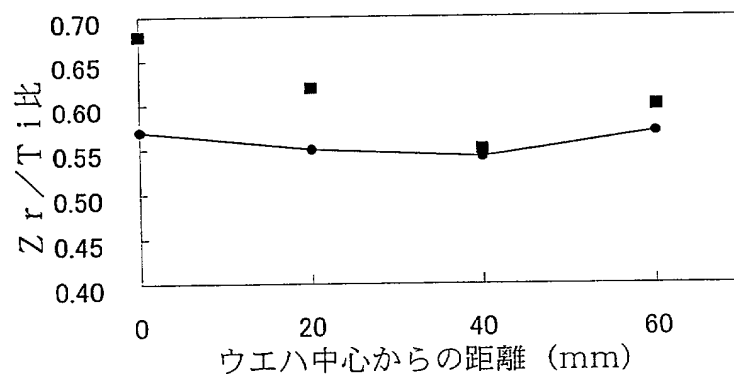


図 7

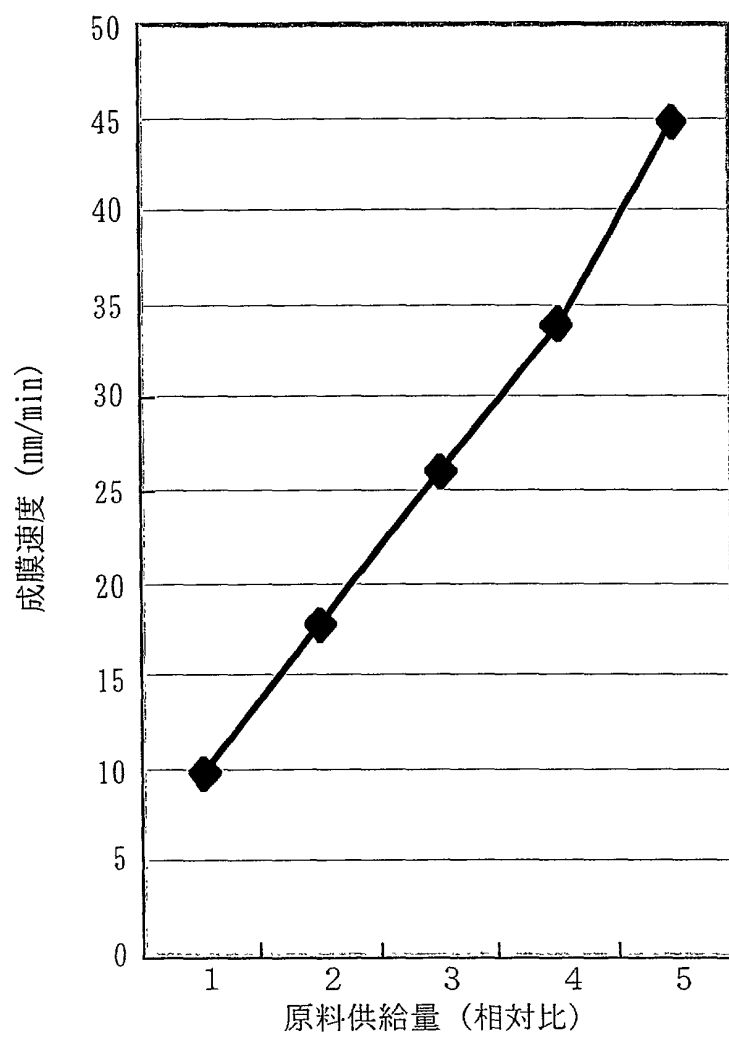


図 8

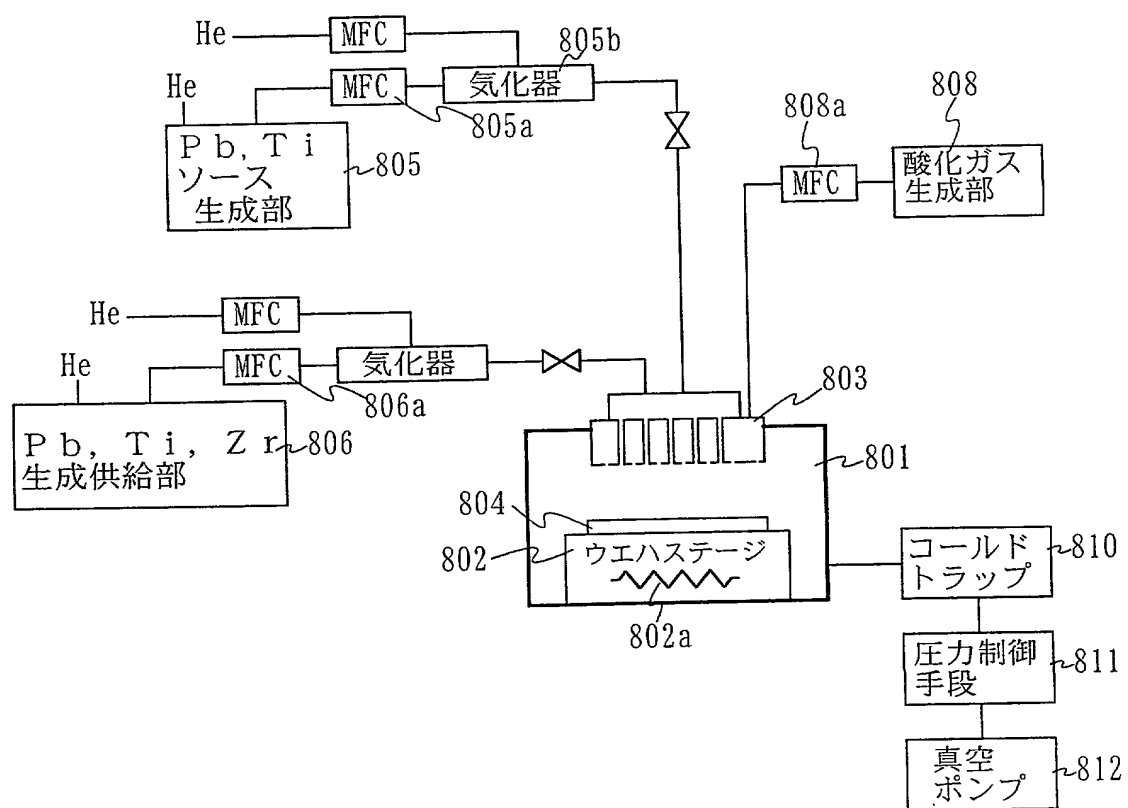
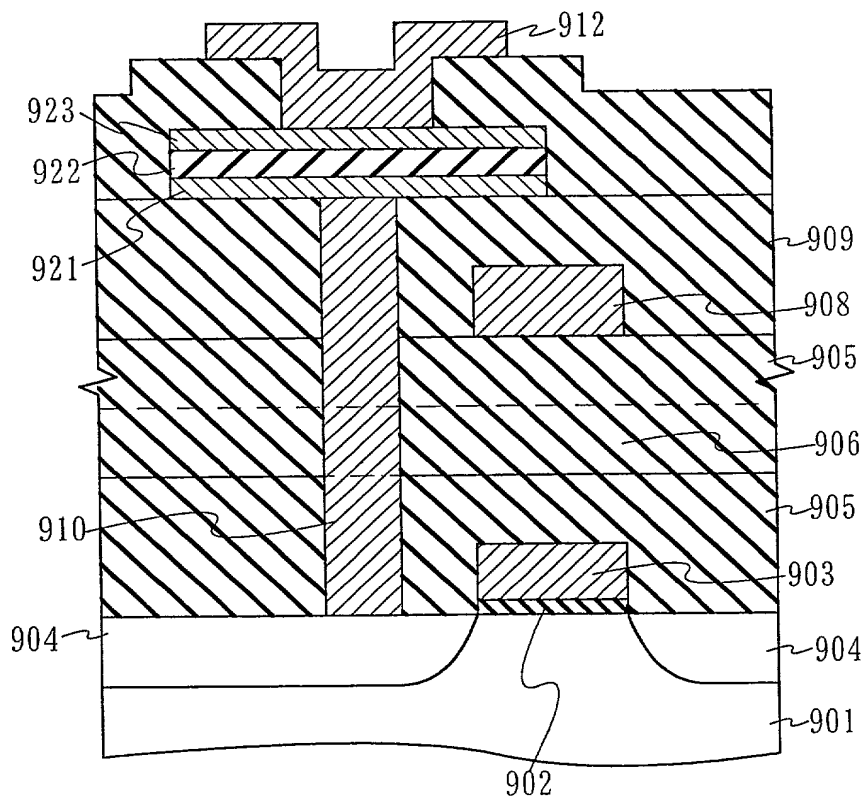


图 9



# DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

As a below named inventor, I hereby declare that: my residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name; I believe I am the original, first, and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first, and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled: Thin Film Forming Method and

Thin Film Forming Apparatus the specification of which ☒ is attached and/or ☐ was filed on \_\_\_\_\_ as United States Application Serial No. \_\_\_\_\_ or PCT International Application No. \_\_\_\_\_ and was amended on \_\_\_\_\_ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above. I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR § 1.56.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or § 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or § 365(a) of any PCT international application(s) designating at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or any PCT International application(s) having a filing date before that of the application(s) of which priority is claimed:

Country	Application Number	Date of Filing	Priority Claimed Under 35 U.S.C.
Japan	066552/1999	March 12, 1999	<input checked="" type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> NO
			<input type="checkbox"/> YES <input type="checkbox"/> NO

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. § 119(e) of any United States provisional application(s) listed below:

Application Number	Date of Filing

☒ I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. § 120 of any United States application(s) or § 365(c) of any PCT International application(s) designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application(s) in the manner provided by the first paragraph of 35 U.S.C. § 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR § 1.56 which became available between the filing date of the prior application(s) and the national or PCT International filing date of this application:

Application Number	Date of Filing	Status (Patented, Pending, Abandoned)
PCT/JP00/01233	March 2, 2000	Pending

I hereby appoint the following attorney and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith. FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P., Douglas B. Henderson, Reg. No. 20,291; Ford F. Farabow, Jr., Reg. No. 20,630; Arthur S. Garrett, Reg. No. 20,338; Donald R. Dunner, Reg. No. 19,073; Brian G. Brunsvold, Reg. No. 22,593; Tipton D. Jennings, IV, Reg. No. 20,645; Jerry D. Voight, Reg. No. 23,020; Laurence R. Hefter, Reg. No. 20,827; Kenneth E. Payne, Reg. No. 23,098; Herbert H. Mintz, Reg. No. 26,691; C. Larry O'Rourke, Reg. No. 26,014; Albert J. Santorelli, Reg. No. 22,610; Michael C. Elmer, Reg. No. 25,857; Richard H. Smith, Reg. No. 20,609; Stephen L. Peterson, Reg. No. 26,325; John M. Romary, Reg. No. 26,331; Bruce C. Zotter, Reg. No. 27,680; Dennis P. O'Reilly, Reg. No. 27,932; Allen M. Sokal, Reg. No. 26,695; Robert D. Bajefsky, Reg. No. 25,387; Richard L. Stroup, Reg. No. 28,478; David W. Hill, Reg. No. 28,220; Thomas L. Irving, Reg. No. 28,619; Charles E. Lipsey, Reg. No. 28,165; Thomas W. Winland, Reg. No. 27,605; Basil J. Lewis, Reg. No. 28,818; Martin Fuchs, Reg. No. 28,508; E. Robert Yoches, Reg. No. 30,120; Barry W. Graham, Reg. No. 29,924; Susan Haberman Griffen, Reg. No. 30,907; Richard B. Racine, Reg. No. 30,415; Thomas H. Jenkins, Reg. No. 30,857; Robert E. Converse, Jr., Reg. No. 27,432; Clair X. Mullen, Jr., Reg. No. 20,348; Christopher P. Foley, Reg. No. 31,354; John C. Paul, Reg. No. 30,413; Roger D. Taylor, Reg. No. 28,992; David M. Kelly, Reg. No. 30,953; Kenneth J. Meyers, Reg. No. 25,146; Carol P. Einaudi, Reg. No. 32,220; Walter Y. Boyd, Jr., Reg. No. 31,738; Steven M. Anzalone, Reg. No. 32,095; Jean B. Fordis, Reg. No. 32,984; Barbara C. McCurdy, Reg. No. 32,120; James K. Hammond, Reg. No. 31,964; Richard V. Burgujian, Reg. No. 31,744; J. Michael Jakes, Reg. No. 32,824; Thomas W. Banks, Reg. No. 32,719; Christopher P. Isaac, Reg. No. 32,616; Bryan C. Diner, Reg. No. 32,409; M. Paul Barker, Reg. No. 32,013; Andrew Chanhon Sonu, Reg. No. 33,457; David S. Forman, Reg. No. 33,694; Vincent P. Kovalick, Reg. No. 32,867; James W. Edmondson, Reg. No. 33,871; Michael R. McGurk, Reg. No. 32,045; Joann M. Neth, Reg. No. 36,363; Gerson S. Panitch, Reg. No. 33,751; Cheri M. Taylor, Reg. No. 33,216; Charles E. Van Horn, Reg. No. 40,266; Linda A. Wadler, Reg. No. 33,218; Jeffrey A. Berkowitz, Reg. No. 36,743; Michael R. Kelly, Reg. No. 33,921; and James B. Monroe, Reg. No. 33,971; and Please address all correspondence to FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P. 1300 I Street, N.W., Washington, D.C. 20005, Telephone No. (202) 408-4000.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Full Name of First Inventor	Hiroshi Shinriki	Inventor's Signature	<i>Hiroshi Shinriki</i>	Date	August 24, 2000
Residence	Chiba, Japan			Citizenship	Japan
Post Office Address	30-10, Nakaicho 2-chome, Matsudo-shi, Chiba 270-2242, Japan				

Listing of Inventors Continued on Page 2 hereof. ☒ Yes ☐ No

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.

July 1999

Full Name of Second Inventor	Kenji Matsumoto	Inventor's Signature	<i>Kenji Matsumoto</i>	Date	August 24, 2000
Residence	Yamanashi, Japan			Citizenship	Japan
Post Office Address	Room 207, Flower Heights, 1250-2, Ryuuou, Ryuuoucho, Nakakoma-gun, Yamanashi 400-0118, Japan				
Full Name of Third Inventor	Inventor's Signature		Date		
Residence			Citizenship		
Post Office Address					
Full Name of Fourth Inventor	Inventor's Signature		Date		
Residence			Citizenship		
Post Office Address					
Full Name of Fifth Inventor	Inventor's Signature		Date		
Residence			Citizenship		
Post Office Address					
Full Name of Sixth Inventor	Inventor's Signature		Date		
Residence			Citizenship		
Post Office Address					
Full Name of Seventh Inventor	Inventor's Signature		Date		
Residence			Citizenship		
Post Office Address					
Full Name of Eighth Inventor	Inventor's Signature		Date		
Residence			Citizenship		
Post Office Address					
Full Name of Ninth Inventor	Inventor's Signature		Date		
Residence			Citizenship		
Post Office Address					

Listing of Inventors Continued on Page 2 hereof. ☐ Yes ☒ No

July 1999

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW, GARRETT & DUNNER, L.L.P.